

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-9271

(P2001-9271A)

(43)公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|--------------------------|------|--------------|-------------------|
| B 01 J 20/04 | | B 01 J 20/04 | B 3 G 0 9 1 |
| B 01 D 53/94 | | 31/04 | A 4 D 0 4 8 |
| B 01 J 31/04 | | F 01 N 3/08 | Z A B A 4 G 0 6 6 |
| F 01 N 3/08 | ZAB | 3/10 | A 4 G 0 6 9 |
| 3/10 | | B 01 D 53/36 | 1 0 4 A |

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平11-189076

(22)出願日 平成11年7月2日(1999.7.2)

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 花木 保成

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 菅 克雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74)代理人 100102141

弁理士 的場 基憲

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 NO_x吸収材及びこれを用いた排ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【課題】 更に良好なNO_x吸収性能を有するNO_x吸収材、及び浄化性能のみならず耐久性にも優れる排ガス浄化用触媒を提供すること。

【解決手段】 バリウムと、アルカリ金属及び/又はバリウム以外のアルカリ土類金属とを含有して成るNO_x吸収材である。そのX線回折パターンには、BaCO₃の(111)面のピークが存在し、このピークの耐久後強度(I_A)と初期強度(I_F)との強度比I_A/I_Fが、0.2~1である。NO_x吸収材と、白金及び/又はパラジウムとを含有して成る排ガス浄化用触媒である。バリウムと、アルカリ金属及び/又はバリウム以外のアルカリ土類金属を、これらの金属塩水溶液を用いた含浸法により担持する製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バリウムと、アルカリ金属及び／又はバリウム以外のアルカリ金属とを含有して成るNO_x吸収材であって、

そのX線回折パターンには、BaCO₃の(111)面のピークが存在し、このピークの耐久後強度(I_A)と初期強度(I_F)との強度比I_A／I_Fが、0.2～1であることを特徴とするNO_x吸収材。

【請求項2】 上記アルカリ金属が、ナトリウム、カリウム及びセシウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素であり、上記アルカリ土類金属が、マグネシウム、カルシウム及びストロンチウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする請求項1記載のNO_x吸収材。

【請求項3】 バリウムと上記アルカリ金属と上記アルカリ土類金属とを含有し、これらの含有量がバリウム：アルカリ金属：アルカリ土類金属=1：0.1～2：0.1～2(モル比)であることを特徴とする請求項1又は2記載のNO_x吸収材。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1つの項に記載のNO_x吸収材と、白金及び／又はパラジウムとを含有して成ることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 請求項4記載の排ガス浄化用触媒を製造するに当たり、

バリウムと、アルカリ金属及び／又はバリウム以外のアルカリ土類金属を、これらの金属塩水溶液を用いた含浸法により担持することを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項6】 上記金属塩水溶液による金属の含浸量が、酸化物換算で、得られる触媒1L当たり10～70gであることを特徴とする請求項5記載の排ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、NO_x吸収材及びこれを用いた排ガス浄化用触媒に係り、更に詳細には、バリウムを含み所定の構造や組成を有し、特に酸素過剰状態でのNO_xの吸収性能に優れるNO_x吸収材、及びこれを用いた排ガス浄化用触媒であって、特にリーンバーンエンジンからの排ガスの浄化に好適な排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)の酸化と窒素酸化物(NO_x)の還元を行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えば、コーディエライトなどから成る耐熱性担体基材に、γ-アルミナから成るコート層を形成し、そのコート層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)などの触媒貴金属を担持したものが広く知られている。

【0003】一方、近年では、地球環境保護の観点から、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭素(CO₂)が問題とされ、その解決策として酸素過剰雰囲気において希薄燃焼させる、いわゆるリーンバーンが有望視されている。このリーンバーンでは、燃費を向上するために燃料の使用量が低減され、その結果、燃焼排ガスであるCO₂の発生を抑制することができる。

【0004】これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比(トイキ)において排ガス中のHC、CO及びNO_xを同時に酸化・還元し、浄化するものであって、リーンバーン時の排ガスの酸素過剰雰囲気下におけるNO_xの還元除去に対しては十分な浄化性能を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下においても効率よくNO_xを浄化し得る触媒及び浄化システムの開発が望まれていた。

【0005】そこで、リーンバーンにおいて、當時は酸素過剰のリーン条件で燃焼させ、一時的にトイキ～リッチ条件とすることにより排ガスを還元雰囲気として、NO_xを還元浄化するシステムが開発された。また、このシステムに好適な、リーン雰囲気でNO_xを吸収し、トイキ～リッチ雰囲気で吸収したNO_xを放出するNO_x吸収材も開発されており、かかるNO_x吸収材を用いた吸収還元型の排ガス浄化用触媒が種々検討されている。

【0006】例えば、本願出願人は、アルカリ土類金属とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒(特開平5-317652号公報)、ランタンとPtとをアルミナなどの多孔質担体に担持した多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒(特開平5-168860号公報)、及びアルカリ金属とPtとをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒(特開平6-31139号公報)を提案している。

【0007】これらの排ガス浄化用触媒においては、リーン時ではNO_xがアルカリ土類金属、ランタン、アルカリ金属などのNO_x吸収元素に吸収され、それがトイキ又はリッチ側で放出されてHCやCOなどの還元性成分と反応し還元される。中でも、アルカリ金属は高いNO_x吸収能を有している。従って、このような吸収還元性の排ガス浄化用触媒を用いれば、リーンバーンエンジンからの排ガスであってもNO_xを効率よく還元除去することが可能となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近時の環境問題などから排ガス規制が更に強化される傾向にあり、排ガス浄化用触媒には更なる浄化性能や耐熱性の向上が望まれている。

【0009】本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とすることは、更に良好なNO_x吸収性能を有するNO_x吸収材、

及び浄化性能のみならず耐久性にも優れる排ガス浄化用触媒を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、バリウムを含有し所定のX線回折パターンを有するNO_x吸収材が、極めて優れたNO_x吸収性能を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明のNO_x吸収材は、バリウムと、アルカリ金属及び／又はバリウム以外のアルカリ金属とを含有して成るNO_x吸収材であって、そのX線回折パターンには、BaCO₃の(111)面のピークが存在し、このピークの耐久後強度(I_A)と初期強度(I_F)との強度比I_A/I_Fが、0.2~1であることを特徴とする。

【0012】また、本発明のNO_x吸収材の好適形態は、上記アルカリ金属が、ナトリウム、カリウム及びセシウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素であり、上記アルカリ土類金属が、マグネシウム、カルシウム及びストロンチウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素であることを特徴とする。

【0013】更に、本発明のNO_x吸収材の他の好適形態は、バリウムと上記アルカリ金属と上記アルカリ土類金属とを含有し、これらの含有量がバリウム：アルカリ金属：アルカリ土類金属=1:0.1~2:0.1~2(モル比)であることを特徴とする。

【0014】更にまた、本発明の排ガス浄化用触媒は、上記NO_x吸収材と、白金及び／又はパラジウムとを含有して成ることを特徴とする。

【0015】また、本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法は、バリウムと、アルカリ金属及び／又はバリウム以外のアルカリ土類金属を、これらの金属水溶液を用いた含浸法により担持することを特徴とする。

【0016】更に、本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法の好適形態は、上記金属塩水溶液による金属の含浸量が、酸化物換算で、得られる触媒1L当たり10~70gであることを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明のNO_x吸収材について詳細に説明する。上述の如く、本発明のNO_x吸収材は、バリウム(Ba)と、アルカリ金属及び／又はBa以外のアルカリ土類金属とを含有する。Baを含むことにより強いNO_x吸収性能を発揮し、更にアルカリ金属やアルカリ土類金属を含むことによりNO_x吸収力が適度に保たれる。また、Baの添加により、排ガス浄化用触媒の貴金属へのHC吸着を緩和することができ、更には、担体として通常用いられるアルミナの熱劣化を抑制することができるので、有効である。

【0018】また、アルカリ金属としては、ナトリウム(Na)、カリウム(K)又はセシウム(Cs)及びこ

れらの任意の混合元素、上記アルカリ土類金属としては、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)又はストロンチウム(Sr)及びこれらの任意の混合元素を用いることが好ましい。上述のように、本発明のNO_x吸収材では、NO_x吸収力の強いアルカリ金属と、NO_x吸収力の若干弱いアルカリ土類金属とを併用するので、優れた吸収量を維持しつつ適度な吸収力が得られる。

【0019】また、後述するように、本発明のNO_x吸収材は、排ガス浄化用触媒に用いられるのに好適であり、この場合、Ba、アルカリ金属やアルカリ土類金属を、これらの金属塩水溶液を用いた含浸法により、アルミナなどの耐熱性多孔質材料やハニカム状担体などの一体構造型担体に付着し、乾燥及び焼成して得られるが、これに起因して、本発明のNO_x吸収材のX線回折パターンには、炭酸バリウム(BaCO₃)の(111)面のピークが存在する。かかるBaCO₃のピークが存在しない場合には、本発明で意図する良好なNO_x吸収効果が得られない。

【0020】そして、上記X線回折パターンには、耐久後においても、上記BaCO₃のピークが存在し、このピークの耐久後強度(I_A)と初期強度(I_F)との強度比I_A/I_Fが、0.2~1である。この強度比I_A/I_Fが上述の範囲を満足する場合には、本発明のNO_x吸収材の耐久性は著しく良好であり、耐久後においても上述したNO_x吸収効果が安定して保持される。

【0021】本発明のNO_x吸収材におけるBaやアルカリ金属などの含有量は、上述の強度比I_A/I_Fが満足される限り特に限定されるものではないが、このNO_x吸収材がBaとアルカリ金属とアルカリ土類金属とを含有する場合には、これらの含有量がBa:アルカリ金属:アルカリ土類金属=1:0.1~2:0.1~2(モル比)となるように調整することが好ましい。アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属のモル比が、0.1未満では、これらの元素を加えたことによる効果が発揮できないことがあり、2を超えると、排ガス浄化用触媒に用いた際にNO_x浄化能の低下やHCやCOの酸化活性が抑制されることがある。

【0022】次に、本発明の排ガス浄化用触媒について説明する。この排ガス浄化用触媒は、上述したNO_x吸収材を含有し、更にPt及び／又はPdを含有して成る。本発明の排ガス浄化用触媒は、NO_x吸収還元型触媒として機能し、リーン雰囲気においてNO_xを上記NO_x吸収材に吸収し、吸収したNO_xをストイキ～リッチ雰囲気で放出し、この放出NO_xをPt及び／又はPdの作用で雰囲気中の還元成分(HC、CO)と反応させて、排ガスの還元浄化を行う。なお、本発明の排ガス浄化用触媒における貴金属成分は、PtやPdで十分であるが、ロジウム(Rh)などを添加することもできる。

【0023】また、本発明の排ガス浄化用触媒は、スト

イキ時における三元触媒としての機能を十分に發揮させるためにも、比表面積の高い多孔質材料、例えば、アルミナなどに担持して用いることが好ましい。かかるアルミナとしては、耐熱性の高いものであることが好ましく、特に比表面積が $50\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ 程度の活性アルミナが好ましい。更に、活性アルミナの耐熱性を向上させるため、セリウム(Ce)、ランタン(La)等の希土類化合物を添加したり、三元触媒としての機能増強のため、酸素ストレージ機能を持つセリア(CeO_2)を添加したり、Rhの耐熱性向上に寄与するジルコニア(ZrO_2)等を更に添加してもよい。

【0024】また、本発明の排ガス浄化用触媒は、通常、一体構造型の担体に担持して用いられる。かかる一体構造型担体としては、耐熱性材料から成るモノリス担体やメタル担体等を好適に使用できるが、特に、自動車の排ガスを浄化するに当たっては、ハニカム状担体にコートすることにより、触媒と排ガスとの接触面積を大きくすることができ、更には圧力損失も抑制でき、振動・摩擦にも強いため、より有効となる。なお、このハニカム状担体としては、一般にセラミックス等のコーディエライト質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料から成るハニカム状担体を用いることも可能であり、更には触媒材料粉末自体をハニカム状に成形してもよい。

【0025】次に、本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法について説明する。本発明の排ガス浄化用触媒は、上述したように、上記 NO_x 吸収材や、Pt等の貴金属を混合・担持して得られるが、これら成分のうち、少なくとも NO_x 吸収材構成成分、即ちBa、アルカリ金属及び/又はBa以外のアルカリ土類金属は、これらの金属塩水溶液を用いた含浸法により、担持することが好ましい。かかる含浸法を用いることにより、アルカリ金属等の担持元素を高分散化することができ、 NO_x 吸収作用を向上することができる。なお、かかる金属塩としては、酢酸塩や硝酸塩などを用いることができる。

【0026】また、上記含浸法によるアルカリ金属等の含浸量は、酸化物換算で、得られる触媒1L当たり10~70gとすることが好ましい。含浸量が10g未満では十分な効果が得られず、70gを超えると、 NO_x 浄化性能が低下するばかりでなく、HCの酸化活性も抑制されることがあり、好ましくない。なお、本発明においては、所望の排ガス浄化用触媒が得られるのであれば、上記含浸法以外にも、沈殿法、ゲル化法及びイオン交換法などを用いることもできる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0028】(実施例1) 硝酸Pd水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後、空気中400℃で1時間焼成

して、Pd担持アルミナ粉末(粉末1)を得た。この粉末のPd濃度は8重量%であった。また、ジニトロジアルミンPt水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後、空気中400℃で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末(粉末2)を得た。この粉末のPt濃度は8重量%であった。更に、硝酸Rh水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後、空気中400℃で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末(粉末3)を得た。この粉末のRh濃度は2重量%であった。

【0029】次に、50gの粉末2、200gのアルミナ及び250gの水を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリ液を得た。この時のスラリの平均粒径は、 $3.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。このスラリ液をコーディエライト質モノリス担体(1.3L、400セル)に付着して、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除き130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量125g/L触媒担体(A)を得た。更に、100gの粉末1、50gの粉末2、50gの粉末3、50gのアルミナ及び250gの水を磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリ液を得た。この時のスラリの平均粒径は $3.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。このスラリ液を触媒担体(A)に付着して、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除き130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、総コート層重量250g/L触媒担体(B)を得た。

【0030】かかる後、得られた触媒担体(B)に、酢酸Ba、酢酸Mg及び酢酸Naの混合水溶液を含浸し、酸化物換算で触媒1L当たりBaを0.23mol、Mgを0.23mol、Naを0.08mol含浸担持し、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0031】(実施例2) 上記触媒担体(B)に、Baを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol、Srを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol、Naを酸化物換算で触媒1L当たり0.08mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0032】(実施例3) 上記触媒担体(B)に、Baを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol、Caを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol、Naを酸化物換算で触媒1L当たり0.08mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0033】(実施例4) 上記触媒担体(B)に、Baを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol、Mgを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol、Kを酸化物換算で触媒1L当たり0.08mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0034】(実施例5) 上記触媒担体(B)に、Baを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol、Mgを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol、Csを酸

化物換算で触媒1L当たり0.08mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0035】(実施例6)上記触媒担体(B)に、Baを酸化物換算で触媒1L当たり0.115mol、Mgを酸化物換算で触媒1L当たり0.115mol、Naを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0036】(実施例7)上記触媒担体(B)に、Baを酸化物換算で触媒1L当たり0.115mol、Mgを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol、Naを酸化物換算で触媒1L当たり0.08mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0037】(実施例8)上記触媒担体(B)に、Baを酸化物換算で触媒1L当たり0.046mol、Mgを酸化物換算で触媒1L当たり0.046mol、Naを酸化物換算で触媒1L当たり0.02mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0038】(実施例9)上記触媒担体(B)に、Baを酸化物換算で触媒1L当たり0.32mol、Mgを酸化物換算で触媒1L当たり0.32mol、Naを酸化物換算で触媒1L当たり0.11mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0039】(比較例1)上記触媒担体(B)に、Baを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol、Mgを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0040】(比較例2)上記触媒担体(B)に、Baを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol、Naを酸化物換算で触媒1L当たり0.23mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0041】(比較例3)上記触媒担体(B)に、Baを酸化物換算で触媒1L当たり0.115mol、Mgを酸化物換算で触媒1L当たり0.345mol、Naを酸化物換算で触媒1L当たり0.08mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0042】(比較例4)上記触媒担体(B)に、Baを酸化物換算で触媒1L当たり0.115mol、Mgを酸化物換算で触媒1L当たり0.115mol、Naを酸化物換算で触媒1L当たり0.345mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0043】(比較例5)上記触媒担体(B)に、Ba

を酸化物換算で触媒1L当たり0.46mol、Mgを酸化物換算で触媒1L当たり0.46mol、Naを酸化物換算で触媒1L当たり0.16mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0044】(比較例6)上記触媒担体(B)に、Baを酸化物換算で触媒1L当たり0.02mol、Mgを酸化物換算で触媒1L当たり0.02mol、Naを酸化物換算で触媒1L当たり0.01mol含浸担持した以外は、実施例1と同様の操作を繰り返して、本例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0045】以上のようにして得られた実施例1~9及び比較例1~6の排ガス浄化用触媒に含まれる成分、その組成比及びBaCO₃のピーク比(耐久後/初期)を表1に示す。なお、表1中、「第1元素」はアルカリ金属、「第2元素」はBa以外のアルカリ土類を示す。また、BaCO₃のピーク比は、各例の排ガス浄化用触媒において、初期及び後述する耐久後にコート層の一部を採取し、これのCu-K α 線による粉末X線回折で得られたX線チャートに基づいて算出した。

【0046】

【表1】

| 実施例 | 贵金属(g/L) | Pd | Rh | Ba mol/L | 第1元素 元素種 mol/L | 第2元素 元素種 mol/L | 元素種 mol/L | トータル量(g) | | | BaCO ₃ (11)ピーク比 触媒1L当り Aged/Fresh |
|-----|----------|-----|-----|----------|----------------------|----------------------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| | | | | | | | | Ba に対する 第1元素 | Ba に対する 第2元素 | Ba に対する 第2元素 | |
| 1 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.23 | Mg | 0.23 | Na | 0.08 | 1 | 0.35 | 50 |
| 2 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.23 | Sr | 0.23 | Na | 0.08 | 1 | 0.35 | 64 |
| 3 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.23 | Ca | 0.23 | Na | 0.08 | 1 | 0.35 | 45 |
| 4 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.23 | Mg | 0.23 | K | 0.08 | 1 | 0.35 | 53 |
| 5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.23 | Mg | 0.23 | Ca | 0.08 | 1 | 0.35 | 0.45 |
| 6 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.12 | Mg | 0.12 | Na | 0.23 | 2 | 0.35 | 63 |
| 7 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.12 | Mg | 0.23 | Na | 0.08 | 2 | 0.7 | 37 |
| 8 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.05 | Mg | 0.05 | Na | 0.02 | 1 | 0.35 | 43 |
| 9 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.32 | Mg | 0.32 | Na | 0.11 | 1 | 0 | 10 |
| 10 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.23 | Mg | 0.23 | Na | 0 | 1 | 1 | 0.25 |
| 11 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.12 | Mg | 0.35 | Na | 0.08 | 0 | 1 | 0.15 |
| 12 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.48 | Mg | 0.12 | Na | 0.35 | 3 | 0.7 | 44 |
| 13 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.02 | Mg | 0.46 | Na | 0.16 | 1 | 0.35 | 100 |
| 14 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.02 | Mg | 0.02 | Na | 0.01 | 1 | 0.35 | 0 |
| 15 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 16 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 17 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 18 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 19 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 20 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 21 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 22 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 23 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 24 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 25 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 26 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 27 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 28 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 29 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 30 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 31 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 32 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 33 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 34 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 35 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 36 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 37 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 38 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 39 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 40 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 41 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 42 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 43 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 44 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 45 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 46 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 47 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 48 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 49 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 50 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 51 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 52 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 53 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 54 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 55 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 56 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 57 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 58 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 59 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 60 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 61 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 62 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 63 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 64 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 65 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 66 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 67 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 68 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 69 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 70 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 71 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 72 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 73 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 74 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 75 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 76 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 77 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 78 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 79 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 80 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 81 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 82 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 83 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 84 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 85 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 86 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 87 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 88 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 89 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 90 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 91 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 92 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 93 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 94 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 95 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 96 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 97 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 98 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 99 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |
| 100 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | | | 1 | 1 | 0 |

【0047】[性能評価] 上述の実施例及び比較例で得られた排気ガス浄化用触媒の性能評価試験を、下記の条件下で実施し、得られた結果を表2に示す。

【0048】(耐久方法) 排気量4400ccのエンジンの排気系に触媒を装着し、触媒入口温度を700℃と

し、50時間運転した。

【0049】(評価方法) 排気量2000ccのエンジンの排気系に1.3L触媒を装着し、A/F=14.6を60秒、A/F=22を20秒、A/F=50を20秒の順序で運転を繰り返した。触媒の入口温度を350℃とした。この切り替え運転1サイクルの排ガス中におけるNO_x、CO、HCの初期及び耐久後のトータル転化率を求めた。

【0050】

【表2】

| | 転化率% | | | | | |
|------|------|----|-----------------|-----|----|-----------------|
| | 初期 | | | 耐久後 | | |
| | HC | CO | NO _x | HC | CO | NO _x |
| 実施例1 | 97 | 99 | 91 | 96 | 98 | 82 |
| 実施例2 | 98 | 99 | 90 | 95 | 98 | 80 |
| 実施例3 | 97 | 99 | 90 | 95 | 98 | 77 |
| 実施例4 | 98 | 99 | 88 | 96 | 98 | 77 |
| 実施例5 | 97 | 99 | 89 | 95 | 98 | 80 |
| 実施例6 | 98 | 99 | 90 | 96 | 98 | 84 |
| 実施例7 | 95 | 99 | 88 | 96 | 98 | 77 |
| 実施例8 | 98 | 99 | 89 | 96 | 98 | 80 |
| 実施例9 | 96 | 99 | 89 | 95 | 96 | 79 |
| 比較例1 | 97 | 99 | 89 | 96 | 96 | 70 |
| 比較例2 | 97 | 99 | 89 | 94 | 96 | 65 |
| 比較例3 | 97 | 99 | 89 | 96 | 96 | 68 |
| 比較例4 | 97 | 99 | 89 | 95 | 96 | 71 |
| 比較例5 | 84 | 95 | 88 | 80 | 93 | 80 |
| 比較例6 | 97 | 98 | 80 | 96 | 92 | 60 |

【0051】表2に示すように、本発明の一実施例である実施例1～9の排ガス浄化用触媒では、初期に対する耐久後のNO_x転化率が約20%以上低下してしまう比較例1～6の触媒に比べて、耐久後のNO_xの転化率が約10%低下するにとどまっている。また、HC及びCOの転化率の低下も比較例に比べて小さく、より優れたNO_x吸収性能や浄化性能を有する排ガス浄化用触媒であることが分かる。

【0052】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、バリウムを用い、所定のX線回折パターンを有するようにしたため、更に良好なNO_x吸収性能を有するNO_x吸収材、及び浄化性能のみならず耐久性にも優れる排ガス浄化用触媒を提供することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 3G091 AA02 AA12 AB06 AB09 BA01
BA08 BA10 BA14 BA39 FB10
FB11 FB12 GB02W GB02X
GB03W GB03X GB06W GB07W
HA18
4D048 AA06 AB02 AB07 BA01X
BA02X BA03X BA06X BA10X
BA14X BA15X BA30X BA33X
BA39X BA41X BA42X BA45X
BB02 EA04
4G066 AA13A AA13B AA16A AA16B
AA17A AA17B AA43A AA43B
CA28 DA02 FA12 FA22 FA37
4G069 AA03 AA08 BA01B BA13B
BA17 BA18 BB02A BB02B
BB04A BB04B BB16A BB16B
BC01A BC02A BC02B BC03A
BC03B BC06A BC06B BC08A
BC09A BC09B BC10A BC10B
BC12A BC12B BC13A BC13B
BC71B BC72A BC72B BC75A
BC75B CA03 CA07 CA08
CA13 CA14 CA15 DA05 EA18
EA19 EC02Y EC03Y EC25
EC27 ED06 FB14 FB19 FC08